

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-086706

(43)Date of publication of application : 11.04.1991

(51)Int.Cl.

C08F 12/08  
G11B 5/704

(21)Application number : 01-223184

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1989

(72)Inventor : FUNAKI KEISUKE  
OKI YUICHI

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a magnetic recording medium having high reliability even under high-temperature and high-humidity conditions by using a laminated film containing an oriented film of a styrene polymer having a syndiotactic structure and specified physical property values as a base film.

**CONSTITUTION:** A single-layer film of an oriented film of a styrene polymer (especially with a residual Al component  $\leq 3000\text{ppm}$ , a residual Ti component  $\leq 10\text{ppm}$  and a residual styrene monomer  $\leq 7000\text{ppm}$ ) having a syndiotactic structure or a laminated film containing the oriented film is used as a base film. This base film should have a coefficient of linear expansion  $\leq 5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ , desirably  $\leq 4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ , a coefficient of static friction  $\mu_s$  of 0.3-1.0, desirably 0.3-0.9 (especially desirably in the range of the coefficient of static friction of the surface opposite to the layer on which a magnetic layer is formed), a surface roughness Ra of 0.001-0.05 $\mu\text{m}$ , most suitably 0.001-0.04 $\mu\text{m}$  and a coefficient of humidity linear expansion of  $5 \times 10^{-5}/\%\text{RH}$ . A magnetic layer is formed on at least either surface of this film to obtain a magnetic recording medium.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-86706

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>C 08 F 12/08  
G 11 B 5/704

識別記号

MJT

庁内整理番号

7445-4J  
7177-5D

⑬ 公開 平成3年(1991)4月11日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 平1-223184

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発 明 者 舟 木 圭 介 千葉県市原市今津朝山216番地  
 ⑱ 発 明 者 大 木 祐 一 兵庫県姫路市飾磨区斐鹿1513-7  
 ⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

磁気記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、線膨張係数が $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下及び静摩擦係数が0.3以上1.0以下である基材フィルムの少なくとも片面に磁性層を有する磁気記録媒体。

(2) 延伸フィルムが無機微粒子を含有する主としてシンジオタクチック構造のスチレン系重合体組成物からなる請求項1記載の磁気記録媒体。

(3) 基材フィルムの少なくとも片面の表面粗さRaが、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2記載の磁気記録媒体。

(4) 基材フィルムが、無機微粒子を含有する主としてシンジオタクチック構造のスチレン系重合体組成物からなる層と無機微粒子を含有しない主としてシンジオタクチック構造のスチレン系重合

体又はその組成物からなる層を有する積層体である請求項1～3のいずれかに記載の磁気記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気記録媒体に関し、詳しくはすべり性、平滑性、温度及び湿度に対する寸法安定性等にすぐれ、磁気テープ、磁気ディスク、磁気ドラム、磁気カードなどに有用な磁気記録媒体に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来から、磁気記録媒体としてポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム支持体に磁性層を塗布したものが広く用いられている。しかし、PETフィルムは耐水性が劣り、高温、高温下で加水分解するおそれがあり、使用に耐えなくなる場合がある。また、PETのガラス転移温度は、 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、それ以上の高温下での使用には、伸び等が生じやすいため、必ずしも信頼性が充分でない。

一方、近年に至って磁気記録媒体が高密度化す

る傾向にあり、その信頼性への要求が高まっている。高密度化の一つの手段として蒸着法があるが、PETフィルムでは耐熱性が不足し、またオリゴマー析出等の問題がある。

ところで、本発明者らのグループが先般開発した主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、PETに比べ、耐熱性、耐水性や寸法安定性にすぐれ、しかもオリゴマーの少ない重合体であって、様々な用途が期待されている。

そこで、本発明者らはこの主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を用いて、高温、高温等の過酷な条件下でも信頼性の高い磁気記録媒体を開発すべく鋭意研究を重ねた。

(課題を解決するための手段)

その結果、上記スチレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、線膨張係数及び静摩擦係数が一定範囲にある基材フィルムに磁性層を有するものが、上記目的に適う磁気記録媒体になることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成

したものである。

すなわち本発明は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体又はその組成物の延伸フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムであって、線膨張係数が $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下及び静摩擦係数が0.3以上1.0以下である基材フィルムの少なくとも片面に磁性層を有する磁気記録媒体を提供するものである。

本発明では磁気記録媒体の基材フィルムとして、上述した延伸フィルムからなる単層フィルムあるいは該延伸フィルムを含む積層フィルムが用いられる。また、この基材フィルムは、線膨張係数が $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、また、この基材フィルムの静摩擦係数 $\mu_s$ については、0.3～1.0、好ましくは0.3～0.9である。この静摩擦係数 $\mu_s$ は、基材フィルムの表面状態を規定するものであるが、特に基材フィルムの磁性層形成側と反対側表面の静摩擦係数 $\mu_s$ が、上記範囲にあることが望ましい。

また、この基材フィルムの表面粗さRaについ

ては、特に制限はないが、少なくともその片面の表面粗さRaが、 $0.001 \sim 0.05 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $0.001 \sim 0.04 \mu\text{m}$ が最適である。とりわけ、磁性層形成側の基材フィルムの表面粗さRaが上記範囲にあることが望ましい。

なお、上記基材フィルムの湿度膨張係数については、特に制限はないが、 $5 \times 10^{-5}/\% \text{RH}$ 以下が好ましい。

このような本発明の磁気記録媒体のベースフィルムを作成するにあたっては、各種の方法があるが、具体的には下記(1)～(3)の三つの方法を例示することができる。

(1)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に、無機微粒子を配合してなる組成物、特に、平均粒径 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ の無機微粒子を $0.001 \sim 1$ 重量%配合してなる組成物を加熱溶融、押出、冷却固化、加熱、延伸、熱処理して延伸フィルムを形成する。これによって、この延伸フィルムのみからなる両面が平滑かつ粗面

化された易滑な単層フィルムが得られる。

(2)上記(1)で用いた組成物と、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、特に残留アルミニウム分が $3000 \text{ ppm}$ 以下、残留チタン分が $10 \text{ ppm}$ 以下及び残留スチレン系単量体が $7000 \text{ ppm}$ 以下の高純度のスチレン系重合体、あるいはこのスチレン系重合体を主成分とする組成物（但し、無機微粒子を含有しない。）とを加熱溶融、共押出、冷却固化、加熱、延伸、熱処理して二種類あるいはそれ以上の延伸フィルムを積層状態で形成する。これによって、片面が超平滑で他面が粗面化された易滑な多層（積層）フィルムが得られる。

(3)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、特に残留アルミニウム分が $3000 \text{ ppm}$ 以下、残留チタン分が $10 \text{ ppm}$ 以下及び残留スチレン系単量体が $7000 \text{ ppm}$ 以下の高純度のスチレン系重合体あるいはこのスチレン系重合体を主成分とする組成物（但し、無機微粒子を含有しない。）を、加熱溶融、押出、冷却固化、加熱、

延伸、熱処理する過程でその少なくとも片面に、表面粗面化可能な樹脂或いは無機超微粒子を含有する樹脂組成物からなる層を、貼り合わせ（ラミネート）、塗布あるいは蒸着等により形成させることによって、片面が超平滑でもう一方の面が粗面化された易滑な多層フィルムが得られる。この際上記樹脂組成物からなる層は、必要に応じて延伸したものを用いてもよい。

ここで、積層に用いる樹脂は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体や各種ブレンド樹脂を用いることができるが、融点あるいは軟化点の高い樹脂が好ましい。また、他樹脂中に含有させる無機微粒子の種類、量、粒径は、後述の無機微粒子を用いることができる。

また、積層する方法は特に限定はないが、共押出法の他にこれらの他樹脂、他樹脂組成物を溶解、塗布する方法を延伸フィルム製造工程に組み込むと生産性が良い。

ここで、特にテープにおいては、上記粗面を有する層をバックコート層とする場合があり、主と

して磁性層はこの反対の超平滑面側に設けられる。

このようにして得られた延伸フィルムは厚さ  $2 \sim 500 \mu\text{m}$  で、線膨張係数  $5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  以下、静摩擦係数  $\mu_s 0.3 \sim 1.0$  で且つ(1)の方法によれば両面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、(2)、(3)の方法によれば易滑な粗面と平滑面の両方を合せ持ち、それぞれの表面粗さが  $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、 $0.001 \sim 0.04 \mu\text{m}$  のものである。また温度膨張係数が  $5 \times 10^{-3}/\%RH$  以下であればより好ましい。

フィルム厚さについては、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$  のフィルムが磁気テープ用に、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$  のフィルムが磁気ディスク用に、 $100 \sim 500 \mu\text{m}$  のフィルムが磁気カード用として好適である。

これらのフィルムを用いて、磁気記録媒体を作成するが、必要に応じて、コロナ処理等により表面接着性を改良したフィルムも用いてもよく、さらに予め、磁性層を設ける側に接着層を設けていてもよい。

ところで、上記フィルム素材として用いられる

主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 ( $^{13}\text{C-NMR}$  法) により定量される。 $^{13}\text{C-NMR}$  法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重

合体およびこれらの混合物、あるいはこれらの構造単位を含む共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(プロピルスチレン)、ポリ(ブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)、ポリ(アセナフチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、またスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる(特開昭62-187708号

公報)。

更に、スチレン系重合体におけるモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソブレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

またこのスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上3,000,000以下のものが好ましく、とりわけ50,000以上1,500,000以下のものが最適である。ここで重量平均分子量が10,000未満であると、延伸が充分にできない。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.5以上8以下が好ましい。なお、この主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系

重合体は、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

また、前述の延伸フィルム(特に超平滑面を有するフィルム)を構成する主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、上述した如きものであればよいが、特に残留アルミニウム分が3000ppm以下、残留チタン分が10ppm以下及び残留スチレン系単量体が7000ppm以下のものが好ましい。とりわけ、残留アルミニウム分が1000ppm以下、残留チタン分が7ppm以下及び残留スチレン系単量体が5000ppm以下のものが最適である。

このような高純度のスチレン系重合体を製造するには、様々な手法があるが、例えば次の如くである。まず、残留アルミニウム分及び残留チタン分を上記の範囲内に抑えるためには、①高活性触媒を用いてスチレン系重合体を製造する方法(特願昭63-7466号明細書参照)あるいは②脱灰、洗浄による方法、即ち、特開昭62-187708号公報等に記載の通常のⅣA族の有

機金属化合物とメチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンを触媒成分として、スチレン系単量体を重合させた後、得られたシンジオタクチック構造のスチレン系重合体を、酸、アルカリを適当な溶媒に溶解させた溶液により脱灰し、適当な溶媒で洗浄する方法である。

このようにして①あるいは②の方法により、残留アルミニウム分及び残留チタン分の少ないシンジオタクチック構造のスチレン系重合体を得られるが、さらに、これを下記③あるいは④の方法で処理すれば、残留スチレン系単量体が7000ppm以下のものとなる。

#### ③上記スチレン系重合体を減圧乾燥する方法

ここで減圧乾燥するにあたっては、乾燥温度を該重合体のガラス転移温度以上とすると効率がよい。

#### ④上記スチレン系重合体を押出機により脱気する方法

上記スチレン系重合体あるいは③の方法で減圧乾燥したスチレン系重合体を、押出機により脱気

し、同時に成形用材料(ペレット)とする。ここで押出機はベント付きが好ましく、一軸、二軸いずれの押出機を用いてもよい。

このような処理を経て残留アルミニウム分、残留チタン分及び残留スチレン系単量体の少ない高純度のスチレン系重合体を得られる。

一方、易滑な粗面を有する延伸フィルムの構成素材は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に無機微粒子を含有させた組成物、特に上記スチレン系重合体に平均粒径0.01~3 $\mu$ mの無機微粒子を0.001~1重量%含有させた組成物である。この組成物は、スチレン系重合体(但し、必ずしも上記の如き高純度であることを要せず、特開昭62-187708号公報等に記載の方法等によればよい。)に、無機微粒子を配合するあるいは重合中に析出させることによって調製される。ここで、無機微粒子とは、ⅠA族、ⅡA族、ⅣA族、ⅥA族、ⅦA族、Ⅶ族、ⅠB族、ⅡB族、ⅢB族、ⅣB族元素の酸化物、

水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱物粒子を示す。

具体的には、弗化リチウム、硼砂（硼酸ナトリウム含水塩）等のⅠA族元素化合物、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酸化マグネシウム（マグネシア）、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩（タルク）、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、硫酸カルシウム（石膏）、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、亜硝酸バリウム等のⅡA族元素化合物、二酸化チタン（チタニア）、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム（ジルコニア）、一酸化ジルコ

ニウム等のⅣA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のⅥA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のⅦA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のⅧ族元素化合物、沃化第一銅等のⅠB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のⅡB族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニウム、弗化アルミニウム、アルミノシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）等のⅢB族元素化合物、酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のⅣB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、パイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

本発明で用いる無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ で、組成物中の含量は $0.001 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.001 \sim 0.6$ 重量%である。ここで平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ より小さいと粒子同士の二次凝集のため分散

が困難となる場合があり、また平均粒径が $3 \mu\text{m}$ より大きいと平滑性が低下する。また、組成物中の無機微粒子の含量が $0.001$ 重量%より少ないとすべり性の改良の効果が不充分となり、含量が $1$ 重量%より多いと薄物での延伸が困難となる場合がある。

また、前述の無機微粒子は本発明の目的を達成する上で、効果的な成分であるが、本発明の目的を阻害しない限り、他の種類あるいは他の粒径の微粒子、無機充填材等を含むものであってもよい。

本発明で用いる無機微粒子は、最終的な成形品（フィルム）に含有されるが、含有させる方法に限定はない。例えば、スチレン系単量体の重合中の任意の過程で添加あるいは析出させる方法、溶融押出する任意の過程で添加する方法が挙げられる。

この中で特に本発明においては、重合過程の任意の段階で上記無機微粒子をスラリー状として添加する方法が、粒子の二次凝集を防げるうえで好ましい。

またこれらの微粒子を効果的に分散させるため、分散剤、界面活性剤等を用いてもよい。

本発明の基材フィルムを構成する延伸フィルムに使用される素材には、さらに成形性、力学物性、表面性等を考慮して、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、無機充填材、さらに他の樹脂などを適宜配合することもできる。

ここで他の樹脂としては、各種のものがあるが、例えば、アタクチック構造のスチレン系重合体、アイソチック構造のスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等は、前述のシンジオチック構造のスチレン系重合体と相溶になりやすく、延伸用予備成形体を作成するときの結晶化の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸条件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィルムを得ることができる。このうち、アタクチック構造および/またはアイソチック構造のスチレン系重合体を含有させる場合、シンジオチック構造のスチレン系重合体と同様のモノマーからな

るものが好ましい。また、これら相溶性樹脂成分の含有割合は70～1重量%、特に好ましくは50～2重量%とすればよい。ここで相溶性樹脂成分の含有割合が70重量%を超えると、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体の長所である耐熱性等が損なわれるため好ましくない。また、非相溶性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロンー6やナイロン6, 6等のポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、テフロン等のハロゲン化ビニル系重合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重合体、ポリビニルアルコール等、上記相溶性の樹脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹脂を含む架橋樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、本発明

般的であるが、成形素材を加熱熔融させずに、軟化した状態で成形してもよい。ここで用いる押出成形機は、一軸押出成形機、二軸押出成形機のいずれでもよく、またベント付き、ベント無しのいずれでもよいが、一軸の直列タンデム型が好ましい。なお、押出機には適当なメッシュを使用すれば、夾雑物や異物を除去することができる。特に平滑面を有する延伸フィルムを作成する場合にはメッシュは、100メッシュ以上が好ましく、とりわけ400メッシュ以上が最適である。ここでこれらのメッシュを用いる際には、メッシュそのものの耐圧、強度を考慮して、上記以下の番手を前後に入れても良い。またメッシュの形状は、平板状、円筒状等適当に選定して使用することができる。

またここで押出条件は、特に制限はなく、様々な状況に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは温度を成形素材の融点～分解温度より50℃高い温度の範囲で選定し、剪断応力を $5 \times 10^4$  dyne/cm以下とする。用いるダイはT-ダイ、円

のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体中に島のように分散させることができ、延伸後に程良い光沢を与えたり、表面のすべり性を改良するのに有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合は、光沢を目的とする場合は50～2重量%、表面性の制御を目的とする場合、0.001～5重量%が好ましい。また、製品として使用する温度が高い場合は、比較的耐熱性のある非相溶性樹脂を用いることが好ましい。

本発明の磁気記録媒体の基材フィルムを成形するには、前述した如き方法によればよいが、この際に行う加熱熔融から熱固定までの操作を具体的に説明すれば、次の通りである。

まず、上述の如き成形素材を通常は押出成形（あるいは共押出成形）して、延伸用予備成形体（フィルム、シートまたはチューブ）とする。この成形にあつては、上記成形素材の加熱熔融したものを押出成形機にて所定形状に成形するのが一

環ダイ等をあげることができる。

上記押出成形後、得られた延伸用予備成形体を冷却固化する。この際の冷媒は、気体、液体、金属ロール等各種のものを使用することができる。金属ロール等を用いる場合、エアナイフ、エアチャンバー、タッチロール、静電印荷等の方法によると厚みムラや波うち防止に効果的である。

冷却固化の温度は、通常は0℃～延伸用予備成形体のガラス転移温度より30℃高い温度の範囲、好ましくは20℃～ガラス転移温度の範囲である。また冷却速度は200～3℃/秒の範囲で適宜選択する。

次に、この冷却、固化した予備成形体を一軸あるいは二軸に延伸する。二軸延伸の場合は縦方向及び横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。また延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。

ここで延伸方法としては、テンターによる方法、ロール間で延伸する方法、気体圧力を利用してバブリングによる方法、圧延による方法など様々で

あり、これらを適宜に選定あるいは組み合わせて適用すればよい。延伸温度は、一般には予備成形体のガラス転移温度と融点の間で設定すればよい。また延伸速度は、通常は $1 \times 10 \sim 1 \times 10^3$  %/分、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$  %/分である。上述の如き条件で延伸して得られた延伸フィルムに、さらに高温時の寸法安定性、耐熱性、フィルム面内の強度バランスが要求される場合などには、さらに熱固定を行うことが好ましい。熱固定は、通常行われている方法で行うことができるが、この延伸フィルムを緊張状態、弛緩状態あるいは制限収縮状態の下で、該フィルムのガラス転移温度～融点、好ましくは融点より $100^\circ\text{C}$ 低い温度～融点直前の温度範囲にて、 $0.5 \sim 120$ 秒間保持することによって行えばよい。なお、この熱固定は、上記範囲内で条件を変えて二回以上行うことも可能である。また、この熱固定はアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行っても良い。

このようにして得られる本発明の基材フィルム

等は常法にしたがって、適宜選定すればよい。

なお、磁性層の厚みは特に制限はないが、一般には $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、特に塗布の場合は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、蒸着やスパッタリングの場合は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、メッキの場合は $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。

なお、塗布にあたって使用するバインダー用の樹脂としては、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル部分ケン化共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル、ビニルブチラール、ビニルホルマール等のビニル共重合系、ニトロセルロース、セルロースアセトブチレート等の繊維素系、飽和ポリエステル、ポリウレタンポリアミド、エポキシ等の縮重合系、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の合成ゴム系、ポリホスファゼン等の無機高分子系があげられ、イソシアネート化合物等の架橋剤を用いてもよい。

このようにして得られた本発明の磁気記録媒体は、磁気ヘッド摩耗防止等のため表面を研削して

は、線膨張係数、表面粗さRa及び静摩擦係数 $\mu_s$ が前述した範囲のものとなる。なお、この基材フィルムは、テープ状、ディスク状、カード状等様々な形態とすることができる。

本発明の磁気記録媒体は、上記基材フィルムに少なくとも一層の磁性層を形成してなるが、アンダーコート層、バックコート層あるいはトップコート層を形成することもできる。これらの各層は、基材フィルムを中心に両面あるいは片面の全部あるいは一部に形成される。

また、磁性層の素材となる磁性体は、各種のものがあ、例えば $\text{Co}$ 、 $\text{Co-O}$ 、 $\text{Co-Cr}$ 、 $\text{Co-V}$ 、 $\text{Co-Ni}$ 、 $\text{Co-P}$ 、 $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co-Ni-P}$ 、 $\text{Co-Ni-N}$ 、 $\text{Co-Ni-W}$ 、 $\text{Co-Ni-Pt}$ 、 $\text{CoNi(Cr)/Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe-O}$ 、 $\text{Fe-Ag}$ 、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe-Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{CrO}_2$ などを列挙することができる。

この磁性体を用いて磁性層をベースフィルムに形成するには、塗布、蒸着、スパッタリング、メッキ等の各種の方法によればよく、その操作条件

も良い。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例に基いてさらに詳しく説明する。

#### 参考例1

(1) 無機微粒子を含むスチレン系重合体成形用材料(重合体組成物)の作成

アルゴン置換した内容積 $500 \text{ ml}$ のガラス製容器に、硫酸銅5水塩( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  $17.8 \text{ g}$ ( $71 \text{ mmol}$ )、トルエン $200 \text{ ml}$ 及びトリメチルアルミニウム $24 \text{ ml}$ ( $250 \text{ mmol}$ )を入れ、 $40^\circ\text{C}$ で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、更に、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物 $6.7 \text{ g}$ を得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は $610$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定による前述の高磁場成分(即ち、 $-0.1 \sim -0.5 \text{ ppm}$ )は $43\%$ であった。

一方、精製スチレンモノマー $100$ 部に乾式法シリカ(デグツサ精製 アニロジルTT-600



(1次粒子の直径40 $\mu$ mのもの)を0.4部添加し、T. KホモミキサーL型(特殊機化工業製)を用いて、円筒容器の中で混合攪拌してスチレン混合物を得た。なおこの際、ステアリン酸カルシウムを0.05重量部加えた。

内容積2 $\ell$ の反応容器に、上述の如く調製したスチレン混合物1 $\ell$ 、上述の如く得られた接触生成物をアルミニウム原子として5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを5ミリモル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド0.025ミリモルを用いて90 $^{\circ}$ Cで5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解後、メタノールで繰返し洗浄後、乾燥して重合体30.8gを得た。

この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、135 $^{\circ}$ Cでゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ389,000であり、また重量平均分子重量/数平均分子重量は2.64であった。また、

て、上記(1)と同様にしてスチレン系重合体を製造した。得られた重合体は、重量平均分子量が417,000、重量平均分子重量/数平均分子重量が2.54、A $\ell$ 含量が75ppm、Ti含量が2ppmであった。

このスチレン系重合体を上記(1)と同様にペレットとした。このペレットの結晶化度は30%であり、スチレンモノマー含量は800ppmであった。

#### 参考例2 (スチレン系重合体延伸フィルムの製造)

(1) 参考例1(1)のようにして得られた成形材料を用い、直列型タンデム押出機の先端にT-ダイを取りつけた装置で330 $^{\circ}$ Cで熔融押出した。この時の剪断応力は、 $1.5 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>であった。この熔融押出したシートを静電印荷により63 $^{\circ}$ Cの冷却ロールに密着させ、冷却固化させた。この時の冷却速度は平均55 $^{\circ}$ C/秒で130 $\mu$ mの延伸用シートを得た。このシートをロール間で、それぞれのロールの周速度を変化させ縦方向に、110 $^{\circ}$ C、延伸速度6000%/分で3倍に延伸

融点及び<sup>13</sup>C-NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレンであることを確認した。

この重合体を130 $^{\circ}$ Cで1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解し、濾別し、重合体中のシリカ含量を調べたところ0.4wt%であった。また、この溶液をスライドガラス上に滴下し、顕微鏡で観察し、シリカの平均粒径を調べたところ0.08 $\mu$ mであった。

さらに、このスチレン系重合体を150 $^{\circ}$ Cで2時間、減圧乾燥した。得られたパウダーを、ペント付き二軸押出機の先端にキャピラリーを持つ装置で300 $^{\circ}$ Cにて押出し、冷却後、カットしペレットとした。このペレットを熱風により攪拌しながら結晶化させた。このペレットは、結晶化度35%でスチレンモノマーを700ppm含んでいた。

#### (2) 無機微粒子を含まないスチレン系重合体成形用材料の作成

乾式シリカを含まないスチレンモノマーを用い

した。続いて、横方向にテンターを用いて120 $^{\circ}$ C、延伸速度6000%/分で3倍に延伸した。更に横方向にテンターで固定したまま、縦方向に、130 $^{\circ}$ C、2000%/分で1.5倍に再延伸した。このフィルムを、テンターに固定し若干弛緩させ、255 $^{\circ}$ Cで10秒熱処理した。

得られたフィルムは厚さ12 $\mu$ mであった。このフィルムの線膨張係数を0 $^{\circ}$ C~90 $^{\circ}$ Cにて測定した。さらに表面粗さをJIS B-0601に準拠し、カットオフ値0.08mmで、また、静摩擦係数をASTM D-1984Bに準拠して測定した。得られたフィルムの性質を表に示す。

(2) T-ダイのリップ開度を4倍とし、再延伸倍率を1.3倍としたことの他は、参考例2(1)と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。

(3) 参考例1(1)及び参考例1(2)の結晶化させたスチレン系重合体ペレットを用いて、押出機の先端にT-ダイを取りつけた装置で330 $^{\circ}$ Cで熔融共押出したことの他は、参考例2(1)

と同様にした。得られたフィルムの性質を表に示す。なお、この時、参考例1(2)のスチレン系重合体ペレットを50/150/400/150/50メッシュを入れた主押出機の直列型タンデム単軸押出機で、また参考例1(1)のスチレン系重合体ペレットを複押出機で熔融押出した。

(4) 参考例1(2)のスチレン系重合体ペレットを用いて、押出機中に50/150/400/150/50メッシュを入れたことの他は、参考例2(1)と同様に延伸フィルムを作成した。このフィルムをコロナ処理した。次に、特開平1-95113号公報の実施例1で得られたシンジオタクチック構造のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(ジビニルベンゼン単位 9.4モル%, エチルベンゼン単位 5.0モル%, 重量平均分子量 360,000)の0.5wt%クロロホルム溶液を作り、この溶液にスチレン-ジビニルベンゼン共重合体に対して0.5wt%の乾式法シリカ(テグツサ鋼製 アエロジルTT-600:一次粒子の粒径40nmのもの)を添加し、ホモミキサーL型(特殊

機化工業製)を用いて円筒容器で均一に混合し、スラリー溶液とした。このスラリー溶液を上記フィルムにバーコーターにて塗布し、250℃で10秒乾燥した。得られたフィルムの性質を表に示す。

(5) 熱処理を施さなかったことの他は、参考例2(1)と同様にした。

(6) 用いた無機微粒子を、平均粒径4μmのシリカ(水澤化学工業鋼製 シルトンAMT-40)としたことの他は、参考例1(1)と同様にしてスチレン系重合体を作成した後、参考例2(1)と同様にした。

(7) 参考例1(2)のスチレン系重合体材料より参考例2(1)と同様にしてフィルムを作成した。

#### 実施例1

参考例2(1)と同様にして得られたベースフィルムの片面にコロナ放電処理を施し、続いてCo 80重量%, Ni 20重量%からなるターゲットを作成し、このターゲットによってRFスパッタ

法で、約3000Åの厚さのCo-Ni系の磁性薄膜を形成した。

この時、ターゲットとフィルムの間の距離は60mm、プレート電圧1.9kV、プレート電流160mA、アルゴン圧 $1.1 \times 10^{-2}$ mmHgであった。

このテープをVHS-ビデオテープと同幅に注意深くスリットし、市販テープを分解し、テープのみ入れかえ、ビデオカセットを作成した。

このテープの静摩擦係数より、すべり性を評価した。このテープの静摩擦係数はベースフィルムと同等で良好であった。

また作成したVHS-ビデオカセットテープを家庭用ビデオ録画装置で録画再生した。なお、この時信頼性の指標として室温条件と85℃、75%RHの高湿多湿条件での録画再生状態を観察したが、両方の条件下でほとんど変化なく、画像の乱れはなく良好であった。

#### 実施例2

参考例2(1)と同様にして得られたベースフ

ィルムの片面にコロナ放電処理を施し、磁性塗料を塗布した。なお、この磁性塗料の組成は、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性粉末45重量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(U.C.C.社製 VAGH)17重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(日本ゼオン社製 N1432J)3.5重量部、ポリイソシアネート(日本ポリウレタン製 コロネートL)1.5重量部、メチルイソブチルケトン50重量部、トルエン50重量部、カーボンブラック4重量部である。乾燥後の磁性層の厚みは3μmであった。

このテープを用いて実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 実施例3

参考例2(2)と同様にして得られたベースフィルムの両面にコロナ放電処理した後、実施例1と同様にして両面に磁性層を設けた。このフィルムの両面を適度に研磨した後、市販の5インチフロッピーと同じサイズに切り抜いた。さらにこの円盤を市販のフロッピーのジャケットに入れ、フ

ロッピーディスクを作成した。磁性層をもつフィルムの静摩擦係数を実施例1と同様に調べた。また作成したフロッピーを用いて、SAVEとLOADの状態をNEC PC-9801Fを用いて、室温条件と高温高湿条件下で調べたところいずれも良好であった。

#### 実施例4

参考例2(3)と同様にして得たフィルムの平滑面側に磁性層を設けることの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 実施例5

参考例2(4)と同様にして得たフィルムの平滑面側に磁性層を設けることの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 比較例1

参考例2(5)と同様にして得たフィルムの片面に磁性層を設けることの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 比較例2

参考例2(6)と同様にして得たフィルムの片

面に磁性層を設けることの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 比較例3

参考例2(7)と同様にして得たフィルムの片面に磁性層を設けることの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

#### 比較例4

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(テイジン製 テترون NS12 $\mu$ m)を用いたことの他は、実施例1と同様にした。結果を表に示す。

(以下余白)

表

実施例	スチレン系重合体延伸フィルム					磁気記録媒体					
	製造法	厚み $\mu$ m	線膨張係数 <sup>1)</sup> $^{\circ}\text{C}^{-1}$	表面粗さRa <sup>2)</sup> $\mu$ m	静摩擦係数 <sup>3)</sup>	磁性体種類	磁性層厚み ( $\mu$ m)	形状	滑り性 <sup>4)</sup>	記録・再生状態 <sup>5)</sup>	
										室温	高温・高湿
実施例1	参考例2(1)	12	$3 \times 10^{-5}$	0.013	0.54	Co-Ni	0.3	テープ	良好	良好	良好
実施例2	参考例2(1)	12	$3 \times 10^{-5}$	0.013	0.54	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	テープ	良好	良好	良好
実施例3	参考例2(2)	75	$4 \times 10^{-5}$	0.014	0.49	Co-Ni	0.3	ディスク	良好	良好	良好
実施例4	参考例2(3)	12	$2 \times 10^{-5}$	0.008/0.014	0.58	Co-Ni	0.3	テープ	良好	良好	良好
実施例5	参考例2(4)	12	$2 \times 10^{-5}$	0.006/0.022	0.39	Co-Ni	0.3	テープ	良好	良好	良好
比較例1	参考例2(5)	12	$1 \times 10^{-4}$	0.014	0.53	Co-Ni	0.3	テープ	良好	良好	不良
比較例2	参考例2(6)	12	$3 \times 10^{-5}$	0.056	0.85	Co-Ni	0.3	テープ	良好	不良	—
比較例3	参考例2(7)	12	$2 \times 10^{-5}$	0.005	1.12	Co-Ni	0.3	テープ	不良	不良	—
比較例4	PET	12	$2 \times 10^{-5}$	0.02	0.45	Co-Ni	0.3	テープ	良好	良好	不良

1) 0~90 $^{\circ}$ Cで測定

2) JIS B-0601に準拠、カセットオフ値 0.08 $\mu$ m

3) ASTM D-1984に準拠

4) 静摩擦係数 0.3~1.0を良好とし、1以上を不良とする。

5) テープの場合、録画し、再生状況を観察した。良好：画像の乱れ無し、不良：画像の乱れ有り、高温・高湿：85 $^{\circ}$ C、75RH

〔発明の効果〕

叙上の如く得られる本発明の磁気記録媒体は、  
すべり性及び平滑性にすぐれ、また温度、湿度に  
対する寸法安定性にもすぐれたものである。

したがって、本発明の磁気記録媒体は、各種の  
磁気テープ、磁気ディスク、磁気ドラム、磁気カ  
ード等に好適に利用することができる。

特許出願人 出光興産株式会社  
代理人 弁理士 大 谷 保

